

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international



(43) Date de la publication internationale  
28 octobre 2004 (28.10.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2004/093202 A1**

(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> :  
**H01L 31/18, 31/0236**

(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2004/050151

(22) Date de dépôt international : 9 avril 2004 (09.04.2004)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
03/04676 14 avril 2003 (14.04.2003) FR

(71) Déposants (pour tous les États désignés sauf US) :  
**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR]**; 3, Rue Michel Ange, F-75794 Paris Cedex 16 (FR). **UNIVERSITE DE POITIERS [FR/FR]**; 15, Rue de l'Hôtel Dieu, F-86034 Poitiers Cecex (FR).

(72) Inventeur; et

(75) Inventeur/Déposant (pour US seulement) : **STRABONI, Alain [FR/FR]**; 6, Rue Marcel Pagnol, F-86180 Buxerolles (FR).

(74) Mandataire : **DE BEAUMONT, Michel**; Cabinet Michel De Beaumont, 1, Rue Champollion, F-38000 Grenoble (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

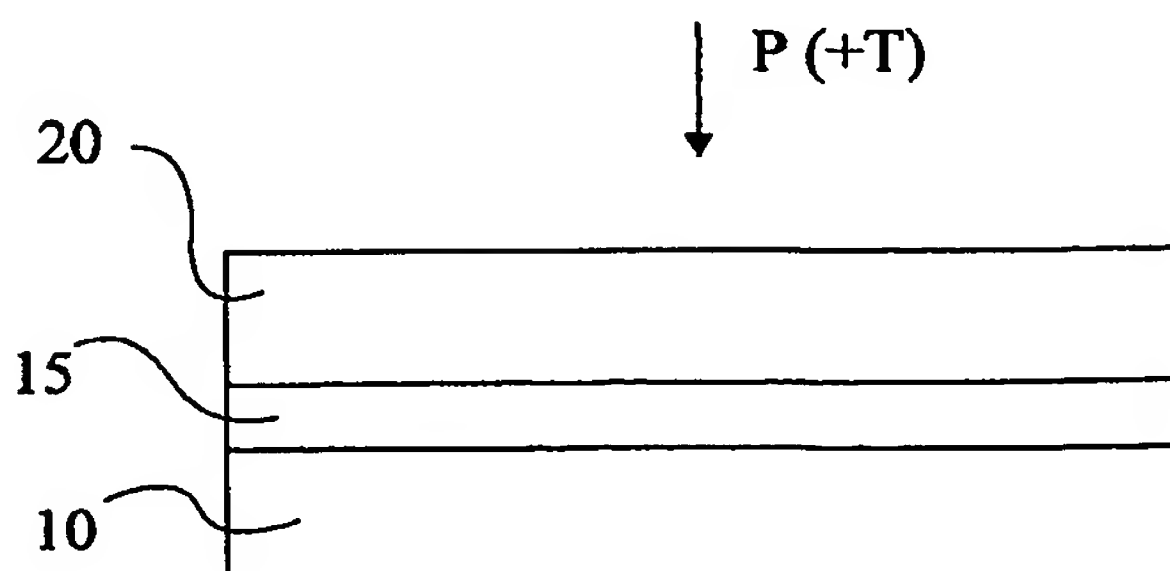
**Publiée :**

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: SINTERED SEMICONDUCTOR MATERIAL

(54) Titre : MATERIAU SEMICONDUCTEUR OBTENU PAR FRITTAGE



(57) Abstract: The invention relates to a method for forming a semiconductor material obtained by sintering powders and to a semiconductor material. The method comprises a compression and heat treatment stage such that one part of the powder is melted or becomes viscous. The material can be used in the photovoltaic field.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de formation d'un matériau semiconducteur obtenu par frittage de poudres ainsi qu'un matériau semiconducteur. Le procédé comprend une étape de compression et de traitement thermique tel qu'une partie des poudres est fondue ou rendue visqueuse.

Le matériau est utilisable dans le domaine photovoltaïque.

**MATERIAU SEMICONDUCTEUR OBTENU PAR FRITTAGE**

La présente invention concerne le domaine des semi-conducteurs, et en particulier, mais non exclusivement, les matériaux semiconducteurs utilisables pour réaliser des cellules photovoltaïques, nommées aussi photopiles.

5           La figure 1 représente une cellule photovoltaïque classique 1. La cellule photovoltaïque 1 comprend un matériau semiconducteur plan 3. Le matériau 3, en général en silicium polycristallin, comprend trois zones de dopage différent. Une zone centrale épaisse 3a est faiblement dopée de type P. Une  
10 zone supérieure 3b est dopée de type N, et éventuellement surdopée en surface. Une zone inférieure 3c est fortement dopée de type P ( $P^+$ ). Au-dessus de la zone 3b, destinée à être exposée à la lumière, se trouve un peigne conducteur 5. Une couche d'aluminium 6 recouvre la face inférieure de la cellule. Le  
15 peigne 5 et la couche 6 sont tous deux destinés à transmettre le courant photovoltaïque et sont reliés aux bornes + et - non représentées de la cellule. Sur la zone 3b et le peigne 5, se trouve de préférence une couche anti-reflet non représentée, pour limiter la réflexion des rayons lumineux à la surface de la  
20 photopile.

Le matériau 3 provient de façon classique d'un barreau de silicium polycristallin obtenu à partir d'un bain de silicium

fondu. Le barreau est scié pour obtenir des plaquettes qui sont ensuite dopées pour obtenir le matériau 3. Ce procédé de fabrication, proche du procédé de fabrication de plaquettes de silicium monocristallin, est coûteux et limite les dimensions  
5 possibles des plaquettes.

L'inventeur a présenté lors d'une conférence à Munich (17<sup>th</sup> European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition, Munich 21-26 Octobre 2001) un procédé de fabrication de plaquettes de silicium polycristallin par frittage de poudres  
10 de silicium. Dans ce procédé, des poudres de silicium de 5  $\mu\text{m}$  ou de 20  $\mu\text{m}$  sont placées entre les plateaux d'une presse. L'ensemble est comprimé avec une pression P comprise entre 70 MPa (700 bars) et 900 MPa (9000 bars). Ensuite, la couche compactée est introduite dans un four de frittage, où elle est chauffée à  
15 une température T comprise entre 950°C et 1050°C. Le frittage, qui permet la croissance de ponts entre les grains et une rigidification du matériau, a été réalisé aux températures indiquées pendant une durée de deux à huit heures, sous une basse pression d'argon (100 Pa).

20 Les matériaux obtenus sont assez solides mécaniquement pour pouvoir être manipulés. Cependant, leur porosité est élevée, supérieure à 15%. En outre, la taille des grains est faible, ceux-ci n'ayant pas augmenté sensiblement de taille au cours du traitement. Le produit mobilité-durée de vie des  
25 porteurs minoritaires est faible, de l'ordre de  $10^{-7}\text{cm}^2\text{V}^{-1}$  ( $10^{-11}\text{m}^2\text{V}^{-1}$  dans le système international). Les matériaux obtenus sont inutilisables dans le domaine photovoltaïque. Par exemple, du fait de la porosité élevée, il est impossible de doper une zone particulière du matériau, les dopants migrant par les  
30 canaux de porosité et se répandant partout au sein du matériau. Quant au produit mobilité-durée de vie des porteurs minoritaires, il faut des valeurs au moins mille fois supérieures pour que le matériau puisse être utilisé dans une photopile. En outre, la surface des matériaux obtenus est non contrôlée et  
35 rugueuse. Un tel état de surface empêche la prévision de

jonctions de surface, nécessairement mauvaises, en particulier à cause de courants de fuite importants.

Un objet de la présente invention est de réaliser un matériau semiconducteur ou un composant par frittage de poudres semiconductrices utilisable dans le domaine électronique,  
5 notamment dans le domaine photovoltaïque.

Un autre objet de la présente invention est de réaliser un matériau semiconducteur par frittage de poudres semiconductrices présentant une faible rugosité et/ou un état de  
10 surface à texturation contrôlée.

Pour atteindre ces objets, la présente invention prévoit un procédé de formation d'un matériau semiconducteur à partir de poudres comprenant au moins un constituant appartenant au groupe constitué par les éléments de la colonne IV du tableau  
15 de Mendeleïev et leurs alliages. Le procédé comprend une étape de compression desdites poudres et une étape de traitement thermique telle qu'une partie au moins des poudres est fondue ou rendue visqueuse.

Selon un mode de réalisation de la présente invention,  
20 les étapes de compression et de traitement thermique sont simultanées.

Selon un mode de réalisation de la présente invention, le traitement thermique est tel que seules des poudres appartenant à une zone particulière du matériau sont fondues ou  
25 rendues visqueuses.

Selon un mode de réalisation de la présente invention, les poudres comprennent des poudres de silicium et des poudres d'au moins un autre constituant, le traitement thermique étant tel que le silicium n'est pas fondu et qu'au moins un des autres  
30 constituants est fondu ou rendu visqueux.

Selon un mode de réalisation de la présente invention, les poudres comprennent des poudres semiconductrices dopées et des poudres semiconductrices non dopées, le traitement thermique étant tel que seules les poudres dopées sont fondues.

Selon un mode de réalisation de la présente invention, l'étape de compression est précédée d'une étape consistant à placer des poudres sur un plateau, les poudres étant différentes quant à leur nature, leur granulométrie et/ou leur dopage selon leur emplacement sur le plateau.

Selon un mode de réalisation de la présente invention, lors de l'étape de compression, lesdites poudres sont pressées entre des plateaux dont la surface est propre à texturer la surface du matériau.

La présente invention prévoit aussi un matériau semiconducteur obtenu au moins partiellement par compression et traitement thermique de poudres comportant au moins deux zones distinctes formées de constituants distincts appartenant au groupe constitué par les éléments de la colonne IV du tableau de Mendeleïev et leurs alliages.

Selon un mode de réalisation de la présente invention, lesdites zones sont superposées.

La présente invention prévoit aussi une structure ou un composant formé d'un ou comprenant au moins un matériau semi-conducteur comportant des grains et/ou des agrégats présentant des bandes interdites de valeur différente.

Ces objets, caractéristiques et avantages, ainsi que d'autres de la présente invention seront exposés en détail dans la description suivante de modes de réalisation particuliers faite à titre non-limitatif en relation avec les figures jointes parmi lesquelles :

la figure 1 représente une cellule photovoltaïque classique ;

la figure 2 illustre un mode de mise en oeuvre du procédé selon la présente invention ;

la figure 3 représente un matériau selon la présente invention ;

la figure 4 représente une structure selon la présente invention ;



les figures 5a et 5b illustrent d'autres modes de mise en oeuvre du procédé selon la présente invention ;

les figures 6, 7A à 7C illustrent des façons de doper un matériau selon la présente invention ; et

5 les figures 8, 9 et 10 représentent des matériaux selon la présente invention.

La figure 2 illustre un mode de mise en oeuvre du procédé selon la présente invention.

10 Sur un plateau inférieur 10 est placé un lit de poudres semiconductrices 15, par exemple des poudres de silicium. Un plateau supérieur 20 recouvre les poudres 15. L'ensemble est placé dans une enceinte de traitement et la couche de poudres semiconductrices 15 est compactée par application d'une pression P. La compaction peut être effectuée par  
15 compression à froid, c'est-à-dire à température ambiante, ou par compression à chaud, à une température T, par exemple comprise entre 950 et 1300°C.

Selon la présente invention, le frittage est effectué au moins partiellement en phase liquide, c'est-à-dire que,  
20 pendant ou après la compression, il est appliqué un traitement thermique tel qu'une partie au moins des poudres est fondue. Cela est symbolisé par la lettre F en figure 2. Dans la présente invention, les termes "phase liquide" et "fusion" doivent être entendus dans un sens large. Comme on le verra par la suite,  
25 l'expression "phase liquide" peut désigner aussi une phase visqueuse correspondant à un liquide surfondu, le terme "fusion" désignant alors "surfusion".

La fusion partielle peut être réalisée de manière sélective, par exemple en fonction de la zone du matériau, de la  
30 nature des poudres, ou selon le moyen de chauffage utilisé.

Dans les zones frittées en phase liquide, la porosité est sensiblement nulle (en pratique, inférieure à 0,2%). Aussi, la fusion entraîne une augmentation de la taille des grains, ce qui est souhaitable, l'obstacle au déplacement des porteurs créé  
35 par les frontières de grains étant alors diminué.

Bien que cela soit possible, il n'est pas nécessaire que l'ensemble du matériau soit fritté en phase liquide. En effet, au cours de ses recherches, l'inventeur s'est aperçu que les caractéristiques d'un matériau destiné à former une photopile n'avaient pas besoin d'être homogènes dans l'ensemble du matériau.

Par exemple, dans une cellule photovoltaïque, la partie dite "absorbeur", c'est-à-dire la zone destinée à transformer les photons reçus en paires électrons-trous, doit posséder une microstructure de très haute qualité, à savoir une porosité s'approchant le plus possible de zéro et une taille de grains la plus grande possible. La partie formant la jonction (ou zone de collection), destinée à récupérer les porteurs, doit présenter également ce type de caractéristiques.

Par contre, d'autres zones du matériau n'ont pas besoin d'une microstructure de haute qualité et peuvent présenter sans inconvénient une porosité médiocre. De telles zones sont par exemple les zones conductrices fortement dopées de type N ou de type P faisant office de contact avec les zones N et P de la jonction. Il suffit que ces zones présentent une conductivité suffisante, et une porosité aussi grande que 40 ou 50% peut suffire.

En conséquence, selon la présente invention, le traitement thermique peut être mené de façon à provoquer de manière sélective une fusion seulement dans les zones où une microstructure de qualité est souhaitée.

On va ci-après donner quelques exemples de matériaux obtenus.

Un certain nombre d'essais ont été menés avec des pressions comprises entre 10 MPa et 30 MPa (100 et 300 bars). Les températures ont été comprises entre 950°C et 1350°C. Les poudres utilisées ont été soit des poudres de silicium pur, soit des poudres de silicium mêlées à des poudres d'autres éléments de la colonne IV du tableau de Mendeliev, comme le germanium, soit des poudres de silicium mêlées à des poudres de matériaux

non semiconducteurs, comme la silice SiO<sub>2</sub>. La granulométrie des poudres utilisées a été comprise entre 20 nanomètres et 700 micromètres. Les résultats obtenus sont spectaculaires. Les objets de la présente invention ont été atteints et des  
5 matériaux utilisables dans le domaine photovoltaïque ont été obtenus.

On notera que, selon la présente invention, il est possible de contrôler aisément la morphologie de la surface du matériau obtenu. En effet, notamment lorsque l'étape de fusion  
10 partielle a lieu au cours de la compression, la surface du matériau reproduit fidèlement la surface des plateaux 10 et 20. Avec des plateaux plans et lisses, la surface, analysée par microscopie électronique, se présente comme un plan uni à très faible rugosité.

15 On notera aussi qu'un avantage d'effectuer une compression à chaud des poudres plutôt qu'une compression à froid permet d'obtenir un matériau présentant une faible porosité d'ensemble en un temps relativement faible, d'où une économie de temps, d'énergie et de coût.

20 On notera aussi que la phase liquide dans laquelle passe au moins partiellement le matériau peut être de très courte durée, par exemple inférieure à une minute.

Par exemple, dans un exemple pratique, des poudres d'une taille de 20 nanomètres, frittées pendant une demi-heure  
25 par compression à chaud sous une pression de 120 bars (12 MPa) à une température de 1325°C, fournissent un matériau de porosité voisine de 4%. Un traitement thermique par rayon laser provoquant une fusion en surface du matériau permettra d'abaisser la porosité de la couche superficielle du matériau à  
30 pratiquement zéro.

On notera que l'étape de fusion partielle n'est pas nécessairement distincte de l'étape de frittage proprement dite. L'étape de fusion partielle peut être menée de manière simultanée à la compression.



On va maintenant donner des exemples de mise en oeuvre du procédé selon la présente invention.

Les plateaux inférieur et supérieur sont des plateaux mécaniques suffisamment robustes pour permettre la compression.

5 Ils doivent être compatibles avec la nature des poudres semi-conductrices utilisées pour ne pas y introduire des impuretés. Par exemple, il peut s'agir de plateaux en graphite ou en carbure de silicium.

10 Les poudres de la couche 15 sont par exemple des poudres de silicium pur ou de silicium enrichi en éléments de la colonne IV du tableau de Mendeleïev, comme le carbone, le germanium, l'étain, ou leurs alliages. On peut aussi utiliser des poudres d'autres semiconducteurs, et réaliser par frittage des matériaux en germanium, en arséniure de gallium AsGa, etc.

15 Les poudres utilisées peuvent être de taille nanométrique, micrométrique, voire millimétrique. De préférence, la taille des poudres est inférieure à l'épaisseur du matériau que l'on souhaite obtenir. Cependant, elle peut être aussi légèrement supérieure, les poudres pouvant être écrasées au cours du frittage. On peut aussi faire un mélange de poudres de diverses granulométries pour réaliser le lit de poudres 15, afin  
20 notamment de contrôler de manière commode et efficace la porosité d'ensemble ou de zones du matériau obtenu.

Les poudres utilisées peuvent être issues de résidus de sciage de lingots semiconducteurs mono ou polycristallins. On  
25 peut aussi utiliser des poudres très fines résultant de sous-produits des réacteurs de décomposition des composés du silicium, comme les gaz silane ou trichlorosilane. Ces poudres, typiquement de l'ordre de 20 nanomètres, n'ont actuellement  
30 aucune utilisation industrielle. Elles sont très bon marché et leur utilisation rend le procédé selon la présente invention encore plus économique.

On peut procéder de diverses manières pour réaliser le lit de poudres 15. Par exemple, on peut placer un ou plusieurs  
35 tas de poudres en divers endroits du plateau 10 et égaliser à

l'épaisseur voulue à l'aide d'un racleur. Le lit de poudres 15 peut aussi être réalisé par aérosol. Dans ce cas, un gaz contenant des particules solides en suspension est envoyé dans l'enceinte de traitement. Les particules se déposent sur le plateau 10 et forment le lit de poudres 15. Aussi, il est possible d'utiliser des masques pour placer les poudres à des endroits particuliers de la couche 15.

On notera que les conditions de mise en oeuvre du procédé (pression, traitement thermique, nature et granulométrie des poudres, durée de traitement) permettent de contrôler les caractéristiques des matériaux obtenus et de les ajuster de manière souhaitée.

Une façon d'obtenir la phase liquide (le cas échéant, la phase visqueuse) est d'utiliser un mélange de poudres tel qu'une partie des constituants fonde (le cas échéant, soit rendu visqueux) pendant le traitement thermique qui a lieu, rappelons-le, soit pendant l'étape de compression, soit après.

Par exemple, on peut réaliser un mélange homogène de germanium et de silicium et le porter à une température comprise entre 937 et 1410°C. Le germanium fond (température de fusion 937°C), mais pas le silicium (température de fusion 1410°C). En fondant, le germanium facilite le transport d'atomes de silicium d'un grain de silicium à un autre, lors de leur agglomération. En outre, le germanium se répand dans les pores et les bouche, d'où la réduction souhaitée de la porosité. Le même résultat peut être obtenu avec un mélange de poudres de silicium et d'étain.

On peut obtenir aussi un frittage en phase liquide en mélangeant aux poudres de silicium des poudres de matériaux divers, comme des poudres de verre ou de matériaux céramiques. Par exemple, les poudres de silice deviennent molles et pâteuses à partir d'environ 1100°C et peuvent aussi être utilisées comme agent fondant pour fritter les poudres de silicium. On notera que, dans ce cas, il ne s'agit pas à proprement parler d'une phase liquide, et qu'il faut plutôt entendre par ce terme une

phase visqueuse, résultant du passage d'un constituant à l'état de liquide surfondu.

De manière générale, la phase liquide peut être évacuée partiellement ou en partie pendant ou après le frittage  
5 par exemple par un recuit à haute température, comme supérieure à 1200°C dans le cas du germanium. On peut aussi favoriser l'évacuation de la phase liquide en effectuant un pompage à une pression inférieure à la pression partielle du constituant considéré.

10 Selon la présente invention, le mélange de poudres de silicium et d'agent fondant n'a pas besoin d'être homogène. Par exemple, dans une photopile où absorbeur et jonction sont sur une même face, la partie fondue des poudres n'a besoin que de concerner la partie superficielle du mélange. On peut obtenir  
15 cela en faisant un chauffage superficiel par rayon laser. On peut aussi obtenir cela réalisant une couche 15 en deux sous-couches, une sous-couche inférieure avec des poudres de silicium et une sous-couche supérieure avec un mélange de poudres de silicium et d'agent fondant, germanium par exemple, seul l'agent  
20 fondant fondant au cours du frittage. Le matériau obtenu est un matériau comportant une zone superficielle présentant une structure de haute qualité.

La phase liquide peut aussi être obtenue en fondant sélectivement des poudres présentant un type de dopage  
25 particulier. Ainsi, par exemple, dans un mélange de poudres de silicium dopé et de silicium pur, on peut fondre sélectivement par induction les poudres dopées, car leur conductivité est plus élevée que celle du silicium.

Bien entendu, dans le procédé selon la présente  
30 invention, plusieurs étapes de compression et/ou plusieurs étapes de traitement thermique peuvent avoir lieu. La pression et/ou la température peuvent varier au cours de la mise en oeuvre du procédé selon la présente invention. Par exemple, la pression peut être exercée pendant une durée plus courte que le  
35 traitement thermique. Aussi, la pression peut être appliquée de

manière intermittente au cours du traitement thermique. Aussi, le traitement thermique peut comporter plusieurs étapes dont seules une ou plusieurs occasionne la fusion.

On notera aussi qu'on peut réaliser un empilement de  
5 plusieurs plateaux mécaniques emprisonnant plusieurs lits de poudres semiconductrices, afin de fabriquer un grand nombre de matériaux en même temps.

La figure 3 représente un matériau 25 obtenu par le procédé de la figure 2. Le matériau 25 se présente sous la forme  
10 d'une plaquette fine, d'épaisseur typiquement comprise entre 100 et 1000  $\mu\text{m}$ . Si besoin est, on peut avoir des épaisseurs plus importantes, 2000  $\mu\text{m}$  par exemple, ou plus faibles, comme 50  $\mu\text{m}$ . Le matériau 25 est robuste mécaniquement, de porosité adaptée et son état de surface est optimal. Les dimensions du matériau 25  
15 peuvent être assez grandes.

La figure 4 représente une structure 26 selon la présente invention. La structure 26 comprend un support mécanique 27, comme une céramique isolante ou conductrice, du graphite, du verre, un métal ou un alliage, sur lequel est fixé un  
20 matériau semiconducteur 28. La structure 26 est très robuste et peut être obtenue de plusieurs manières. Par exemple, on peut d'abord réaliser le matériau 25 de la figure 3 et le fixer d'une manière quelconque, par exemple par collage, sur le support 27. On peut aussi de manière avantageuse, pour former le support 27,  
25 utiliser un des deux plateaux 10 ou 20 de nature telle que le matériau semiconducteur y adhère lors du frittage des poudres de la couche 15. Un tel plateau est par exemple composé de carbure de silicium SiC, de nitrure de silicium Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, de verres de silice enrichis ou non en bore, phosphore, azote, etc. On  
30 obtient ainsi la structure 26 directement par le procédé de la figure 2. L'épaisseur de la structure 26 peut être quelconque. Le support 27 peut avoir une épaisseur assez faible, par exemple de un à quelques millimètres, ou assez importante, par exemple de un à quelques centimètres. La structure 26 sera préférée par  
35 exemple dans le cas de matériaux semiconducteurs 28 de faible

épaisseur, par exemple 50 micromètres, ou lorsque l'on souhaite réaliser des plaques semiconductrices de très grande dimension.

Le matériau 25 et la structure 26, très bon marché, peuvent servir de base pour réaliser des cellules photovoltaïques, par application de procédés classiques de dopage, métallisation, etc. Cependant, le domaine photovoltaïque n'est pas la seule application possible du matériau 25 ou de la structure 26.

Par exemple, le matériau 25 ou le matériau 28 de la structure 26 peuvent servir de support à des couches semiconductrices déposées par la suite, qui sont alors les couches actives, les matériaux 25 ou 28 ne servant que de support. Cette application est particulièrement avantageuse. En effet, les matériaux 25 et 28 sont compatibles avec les couches déposées, et possèdent notamment le même coefficient de dilatation. Lors du dépôt des couches actives, par exemple en phase vapeur, la température élevée ne pose alors aucun problème de différence de dilatation entre couches déposées et plateau.

Par exemple, le matériau 25 ou la structure 26 peuvent constituer des plaquettes servant à des composants pour caméras CCD ou écrans plats, ces composants pouvant comporter des transistors en couches minces.

On va maintenant décrire quelques possibilités offertes par le procédé selon la présente invention, concernant la texturation des matériaux, leur dopage et la réalisation de matériaux semiconducteurs "composites".

La figure 5a illustre un procédé selon la présente invention dans lequel une couche de poudres semiconductrices 30 est placée entre un plateau inférieur 32 de surface plane et un plateau supérieur 34 dont la surface inférieure présente des indentations 35. Les indentations 35 peuvent avoir une taille de l'ordre du cinquième de l'épaisseur de la couche 30. Lors de la ou des étapes de compression, la surface inférieure du plateau 34 imprime le dessin des indentations 35 dans la couche 30. Le matériau obtenu par frittage de la couche 30 conserve de manière



fidèle, à sa surface, le motif transmis par le plateau 34. La texture de la surface du matériau est ainsi parfaitement contrôlée et l'on peut par exemple l'adapter à une meilleure absorption de la lumière. Il va de soi qu'il est préférable de  
5 réaliser dans ce cas le traitement thermique conduisant à la fusion partielle pendant l'étape de compression, afin de conserver de manière optimale le motif transféré par le plateau. Bien entendu, la fusion partielle pourra aussi intervenir après, si la modification du motif du fait de la fusion n'affecte pas  
10 de manière inopportune les caractéristiques souhaitées.

La figure 5b illustre un autre exemple de texture pouvant être obtenue à la surface d'un matériau selon la présente invention. Un plateau inférieur 40 présente des nervures parallélépipédiques parallèles 42. Un lit de poudres semi-  
15 conductrices 44 est placé sur le plateau 40 et surmonté d'un plateau supérieur 46 de surface plane. Après mise en oeuvre du procédé selon la présente invention, le matériau obtenu présente à sa surface des dépressions parallèles correspondant aux nervures du plateau 40. Comme on le verra ci-après, ces dépres-  
20 sions peuvent être remplies par un autre matériau.

On va maintenant décrire, à travers quelques exemples, et en relation avec les figures 6, 7A à 7C, diverses manières de doper le matériau selon la présente invention.

Tout d'abord, dans le procédé de la présente inven-  
25 tion, il est possible d'utiliser des poudres de matériaux semi-conducteurs préalablement dopées. Le frittage de ces poudres fournit un matériau dopé directement.

Le dopage obtenu peut être homogène, lorsque des poudres d'un type de dopage particulier, N ou P, sont réparties  
30 de manière uniforme entre les plateaux de compression. On peut aussi, en répartissant de manière adéquate des poudres de type N ou P plus ou moins dopées, former, au sein du matériau, des zones distinctes présentant un dopage de type et de concentration différentes.

Comme cela a été vu, dans le cas d'un mélange de poudres de silicium pur et de silicium dopé, la phase liquide peut être obtenue en fondant uniquement les poudres dopées. On notera que cela procure en outre l'avantage de réduire à  
5 pratiquement zéro la porosité des zones dopées. On peut aussi prévoir de ne faire fondre que certaines des zones dopées.

On peut aussi obtenir un matériau dopé en frittant un lit de poudres semiconductrices non dopées auxquelles sont mélangés des dopants ou impuretés sous forme de poudres, comme  
10 du bore, du phosphore, de l'antimoine, de l'arsenic, du gallium, de l'aluminium, etc. On notera que ces constituants fondent facilement et que, en fondant, ils optimisent la microstructure de la zone où ils sont présents.

Un dopage homogène du matériau peut aussi être obtenu  
15 à l'aide de poudres non dopées et en faisant circuler un gaz porteur d'éléments dopants lors de la mise en oeuvre du procédé selon la présente invention. En effet, au début du traitement, la porosité du lit de poudres est très importante, par exemple de l'ordre de 50%. La porosité est dite ouverte, c'est-à-dire  
20 qu'il existe au sein du lit de poudres ou du matériau en formation des canaux de circulation interconnectés et débouchant sur l'extérieur. Si un gaz dopant circule alors, le gaz dopant se répand dans l'ensemble du matériau et le dope de façon uniforme. L'étape de fusion partielle, qui bouche les canaux de  
25 porosité, ne doit intervenir qu'après le dopage ou dans des zones n'intéressant pas celui-ci.

Pour réaliser une jonction PN, on peut par exemple, réaliser par frittage de poudres un matériau de type N. On le fond localement, par exemple en surface. On le dope ensuite avec  
30 un dopage de type P par l'intermédiaire des porosités, par exemple par un gaz. Les parties n'ayant pas fondu se trouvent dopées de type P, alors que les parties ayant fondu, sans porosité, conservent le dopage de type N. Une jonction PN de grande taille peut être ainsi réalisée.

La figure 6 illustre une autre façon de doper le matériau au cours de son élaboration. Un plateau inférieur 60 comprend un conduit 62 débouchant sur l'extérieur. Le conduit 62 comporte en outre des ouvertures 64 situées à la surface supérieure du plateau 60. Un lit de poudres 65 est placé sur le plateau 60 pour former le matériau semiconducteur. Au-dessus, est placé un plateau 66 comportant des conduits 68 et 70 débouchant sur l'extérieur et à la surface inférieure du plateau 66. Les conduits 68 relient chacun l'extérieur du plateau à une ouverture particulière de la surface inférieure du plateau 66. Le conduit 70 relie l'extérieur du plateau 66 à plusieurs ouvertures situées sur la surface inférieure du plateau 66.

Lors de l'étape de compression, un gaz dopant, par exemple de type P, est envoyé dans le conduit 62. Ce gaz, du fait du grand nombre de porosités ouvertes existant au début de la formation du matériau, provoque, au regard des ouvertures 64, le dopage de zones 74 délimitées en pointillés. Selon les conditions de l'envoi du gaz, les différentes zones dopées 74 peuvent se rejoindre. L'étape de traitement thermique devra être adaptée au résultat souhaité. En effet, les porosités ouvertes se ferment au cours de l'étape de traitement thermique. Selon le moment d'action du gaz au cours du procédé, il est possible de réaliser des dopages localisés. Des gaz dopants sont aussi envoyés dans les conduits 68 et 70 pour former respectivement des zones dopées 76 et 78. Comme il est possible de modifier de façon séparée les conditions d'envoi des gaz dans chacun des conduits 68 et le conduit 70, on peut obtenir une taille, un type et une concentration de dopage différents pour chacune des zones 76 et 78. Par conditions d'envoi des gaz, on entend notamment leur nature, leur débit ou leur pression, leur temps d'action, le moment où ils agissent, etc.

On va maintenant décrire, en relation avec les figures 7A à 7C, une autre façon de doper le matériau obtenu selon la présente invention.

La figure 7A représente schématiquement une vue partiellement en coupe et en perspective d'un matériau 80 de type P obtenu par frittage de poudres selon le procédé de la présente invention. Le matériau 80 présente des dépressions 82 et 84 qui ont été obtenues à l'aide d'un plateau présentant des éléments en saillie de forme correspondante, d'un type similaire à ceux du plateau 40 de la figure 5b. La largeur des dépressions 82 et 84 peut être aussi faible que 1  $\mu\text{m}$ . Les bords des dépressions 82 et 84 sont bien délimités. La dépression 82 est en forme de méandre et la dépression 84 est rectiligne. Les dépressions 82 et 84 sont ensuite remplies chacune de poudres semiconductrices présentant un dopage de type et de concentration souhaités.

En figure 7B, le matériau 80 présente des zones 86 fortement dopées de type N ( $\text{N}^+$ ) et une zone 88 fortement dopée de type P ( $\text{P}^+$ ). Ces zones ont été obtenues en remplissant la dépression 82 de poudres de type N, et la dépression 84 de poudres de type P, puis en frittant ces poudres. Pour ce faire, on peut simplement soumettre le matériau à une étape de traitement thermique.

La figure 7C représente une vue de dessus d'un matériau semiconducteur 90 selon la présente invention, dans lequel des zones 92 fortement dopées de type N et des zones 94 fortement dopées de type P ont été obtenues selon le procédé décrit en relation avec les figures 7A et 7B. Les zones 92 et 94 sont inter-digitées. La face qui comporte les zones 92 et 94 est destinée à être la face non exposée à la lumière. Cela rend inutile la réalisation d'un peigne collecteur comme la peigne 5 de la figure 1 et augmente de manière correspondante la surface éclairée de la photopile.

On notera que les matériaux comportant des jonctions PN décrits ci-dessus sont des composants très proches du produit fini que représente une photopile. Le procédé selon la présente invention permet de se rapprocher encore plus du produit fini.

D'une part, lorsque la jonction PN est dans l'épaisseur du matériau, il est possible de placer un lit de poudres d'aluminium à la base du lit de poudres semiconductrices lors de la fabrication du matériau. Le matériau obtenu après  
5 frittage comprend ainsi la couche conductrice inférieure, qui n'a plus besoin d'être déposée par la suite. Une zone fortement dopée de type P, comme la zone 3c de la figure 1, se trouve produite naturellement au contact entre le matériau de type P et l'aluminium. On peut aussi placer une fine couche de poudres  
10 fortement dopées de type P, par exemple de un à quelques micromètres, sur la couche de poudres d'aluminium lors de la fabrication du matériau. Le peigne collecteur supérieur peut être aussi réalisé lors de l'élaboration du matériau, en plaçant des poudres adéquates, comme d'aluminium, aux endroits appropriés.  
15 On peut aussi, pour la transmission du courant, placer des poudres de céramique conductrice transparente sur toute la surface du matériau exposée à la lumière.

D'autre part, lorsque la jonction PN est en surface comme en figure 7C, on peut déposer des poudres conductrices sur  
20 les poudres destinées à former les zones dopées (surface non éclairée du matériau) avant leur traitement thermique. Le matériau obtenu comporte ainsi deux zones conductrices interdigitées, qui forment des collecteurs particulièrement efficaces des porteurs créés par effet photoélectrique.

25 On va maintenant décrire un matériau selon la présente invention obtenu par frittage de poudres semiconductrices de nature différente. Les poudres utilisées peuvent appartenir à tout élément de la colonne IV du tableau de Mendeleïev, et/ou à leurs alliages.

30 La figure 8 représente schématiquement une vue de dessus d'un matériau 100 selon la présente invention. Le matériau 100 a été obtenu, par exemple par application du procédé selon la présente invention, à un lit de poudres comprenant des poudres d'étain Sn, de germanium Ge, de silicium  
35 Si et de carbone C. Une zone 102 formée d'étain longe le bord



104 du matériau 100. La zone 102 résulte du frittage de poudres d'étain placées le long du bord latéral 104. Le contour irrégulier de la zone 102 s'explique notamment par le fait que l'étain fond aux températures utilisées dans le procédé et a  
5 tendance à se répandre dans les porosités ouvertes du matériau. Le matériau 100 comporte aussi des îlots 106 de germanium Ge, résultant du frittage de poudres de germanium. De même, les poudres de silicium donnent naissance à des îlots 108 de silicium et les poudres de carbone, qui, dans l'exemple  
10 représenté ont été déposés plutôt vers le bord 112 du matériau, donnent naissance à des îlots de carbone C.

En outre, le matériau 100 comporte des îlots 114 d'alliage SiGe, des îlots 116 de  $\text{Si}_x\text{Ge}$ , des îlots 118 de  $\text{Si}_y\text{C}$ . Le matériau peut comporter aussi des îlots de  $\text{Ge}_x\text{C}$  et de  
15  $\text{Si}_x\text{Ge}_y\text{C}$ . Ces alliages naissent au contact des grains de différente nature lors du traitement thermique, les divers grains s'agglomérant par frittage. Si cela est souhaité, on peut limiter la formation de ces alliages en plaçant les poudres de nature différente de façon à ce qu'elles ne se mélangent pas  
20 trop. On peut aussi disposer des poudres d'alliages divers dans le lit de poudres à fritter, pour augmenter la proportion des alliages. En outre, les poudres utilisées ou les matériaux obtenus peuvent être dopés comme cela est décrit ci-dessus.

On notera qu'avec les procédés classiques de  
25 fabrication de matériaux semiconducteurs, comme les procédés utilisant des bains fondus, seuls des alliages homogènes peuvent être obtenus et un matériau "composite" comme le matériau 100 ne peut être obtenu.

Le matériau 100 est particulièrement avantageux dans  
30 des applications photovoltaïques.

En effet, la longueur d'onde des radiations absorbées par un élément semiconducteur dépend de la valeur de la bande interdite de cet élément. Ainsi, le silicium, dont la bande interdite vaut 1,1 eV, est naturellement optimisé pour la  
35 lumière visible. Les radiations infrarouges ne sont pratiquement

pas absorbées par le silicium. Les radiations ultraviolettes, elles, sont absorbées rapidement par le silicium, mais l'excès d'énergie représenté par la différence entre l'énergie du rayonnement et la valeur de la bande interdite est perdu. Le germanium, dont la bande interdite vaut 0,7 eV, est particulièrement bien adapté pour absorber la lumière infrarouge. Un alliage de type  $\text{Si}_x\text{Ge}$  a une bande interdite comprise entre la bande interdite du silicium et celle du germanium. Un alliage de type  $\text{Si}_x\text{C}$  a une bande interdite très supérieure à celle du silicium. Un alliage de ce type répond particulièrement bien aux radiations bleues et ultraviolettes.

Il en résulte que le matériau 100 est à bande interdite localement variable. Cela constitue un avantage extrêmement important, car on peut utiliser au mieux les radiations dans une application photovoltaïque. Par exemple, le matériau 100 peut pratiquement répondre à l'intégralité du spectre solaire, ce qui n'est pas le cas pour une photopile classique en silicium.

La figure 9 représente schématiquement un lit de poudres 120 destiné à l'élaboration d'un matériau selon la présente invention. Le lit de poudres 120 comprend une couche inférieure 122 de poudres d'étain, suivie d'une couche 124 de poudres de germanium, suivie d'une couche 126 de poudres de silicium, le tout étant surmonté d'une couche 128 de poudres d'un alliage  $\text{Si}_x\text{C}$  de carbone et de silicium. Les couches de poudres 122, 124, 126 et 128 sont disposées par ordre croissant de bande interdite.

Après frittage, le matériau semiconducteur obtenu comporte ainsi plusieurs couches superposées de matériaux de bandes interdites différentes. Dans une application photovoltaïque, la face du matériau qui comporte la couche de bande interdite la plus grande,  $\text{Si}_x\text{C}$ , est exposée à la lumière. La couche d'alliage  $\text{Si}_x\text{C}$  absorbe le rayonnement ultraviolet et alentour et laisse passer les radiations visibles et infrarouges. La couche de silicium absorbe la lumière visible et est

pratiquement transparente aux radiations infrarouges, qui sont absorbées par la couche de germanium. Divers alliages créés au cours du frittage aident à l'absorption du rayonnement. La couche d'étain, enterrée, sert principalement à collecter les porteurs nés de l'effet photovoltaïque. Comme précédemment, une jonction PN peut être réalisée par un dopage approprié.

Par rapport au matériau de la figure 8, le matériau obtenu par le lit de poudres de la figure 9 est avantageux en ce que les radiations traversent successivement des couches de bande interdite décroissante. Cela permet une absorption plus complète du rayonnement.

Bien entendu, la présente invention n'est pas limitée aux exemples décrits et toute variante, modification ou équivalent à la portée de l'homme de l'art fait partie du domaine de la présente invention.

En particulier, les plateaux utilisés pour comprimer le lit de poudres ne sont pas nécessairement plans et peuvent être de forme quelconque.

La figure 10 représente ainsi un matériau semi-conducteur 130 en forme de tuile pouvant s'intégrer à la structure d'un toit. Le matériau 130, ci-après appelé tuile, comporte une extrémité 131 non plane permettant de recouvrir la tuile suivante 130' et de s'y connecter. La tuile 130 est obtenue par frittage d'un lit de poudres semiconductrices à l'aide de plateaux de forme correspondante. Le lit de poudres a été réalisé de façon à créer successivement une fine couche 132 fortement dopée de type N ( $N^+$ ), une couche 134 dopée de type N, suivie d'une couche 136 dopée de type P. A l'extrémité opposée à l'extrémité 131 se trouve une zone peu étendue 138 fortement dopée de type P ( $P^+$ ). La tuile 130 est connectée à la tuile 130' par un moyen de fixation conducteur quelconque 140, comme une soudure ou un fil souple, reliant la couche  $N^+$  d'une tuile à la zone  $P^+$  de la tuile suivante. Les photopiles représentées par les tuiles 130 et 130' sont ainsi connectées en série. Divers autres groupements d'un

ensemble de tuiles, en série et/ou en parallèle, permettent d'obtenir les caractéristiques souhaitées d'une installation.

On notera que, pour l'étape de fusion, on pourra utiliser tout moyen approprié, comme des fours résistifs, four à lampes, four  
5 solaire etc., l'énergie étant transférée par conduction, convection, radiation, etc.

On notera aussi que toute structure ou composant comprenant ou formé d'un ou de plusieurs matériaux selon la présente invention fait partie du domaine de la présente invention.

10 On notera aussi que les matériaux selon la présente invention ne sont pas limités aux matériaux obtenus par le procédé selon la présente invention. Par exemple, tout matériau semiconducteur comportant des grains et/ou des agrégats présentant des bandes interdites différentes fait partie du domaine de la  
15 présente invention, quel que soit son mode d'obtention.

REVENDICATIONS

1. Procédé de formation d'un matériau semiconducteur (25, 90, 100, 130) à partir de poudres comprenant au moins un constituant appartenant au groupe constitué par les éléments de la colonne IV du tableau de Mendeleïev et leurs alliages, caractérisé en ce qu'il comprend une étape de compression desdites poudres et une étape de traitement thermique telle qu'une partie au moins des poudres est fondue ou rendue visqueuse.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que les étapes de compression et de traitement thermique sont simultanées.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le traitement thermique est tel que seules des poudres appartenant à une zone particulière du matériau sont fondues ou rendues visqueuses.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les poudres comprennent des poudres de silicium et des poudres d'au moins un autre constituant, le traitement thermique étant tel que le silicium n'est pas fondu et qu'au moins un des autres constituants est fondu ou rendu visqueux.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que les poudres comprennent des poudres semiconductrices dopées et des poudres semiconductrices non dopées, le traitement thermique étant tel que seules les poudres dopées sont fondues.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'étape de compression est précédée d'une étape consistant à placer des poudres sur un plateau (10), les poudres étant différentes quant à leur nature, leur granulométrie et/ou leur dopage selon leur emplacement sur le plateau.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que, lors de l'étape de compression,



lesdites poudres sont pressées entre des plateaux (10, 20) dont la surface est propre à texturer la surface du matériau.

- 5 8. Matériau semiconducteur (25, 90, 100, 130) obtenu au moins partiellement par compression et traitement thermique de poudres, caractérisé en ce qu'il comporte au moins deux zones distinctes (102, 106, 108, 110, 114, 116, 118) formées de constituants distincts appartenant au groupe constitué par les éléments de la colonne IV du tableau de Mendeleïev et leurs alliages.
- 10 9. Matériau selon la revendication 8, caractérisé en ce que lesdites zones sont superposées.
- 15 10. Structure ou composant formé d'un ou comprenant au moins un matériau semi-conducteur comportant des grains et/ou des agrégats présentant des bandes interdites de valeur différente.

1/5

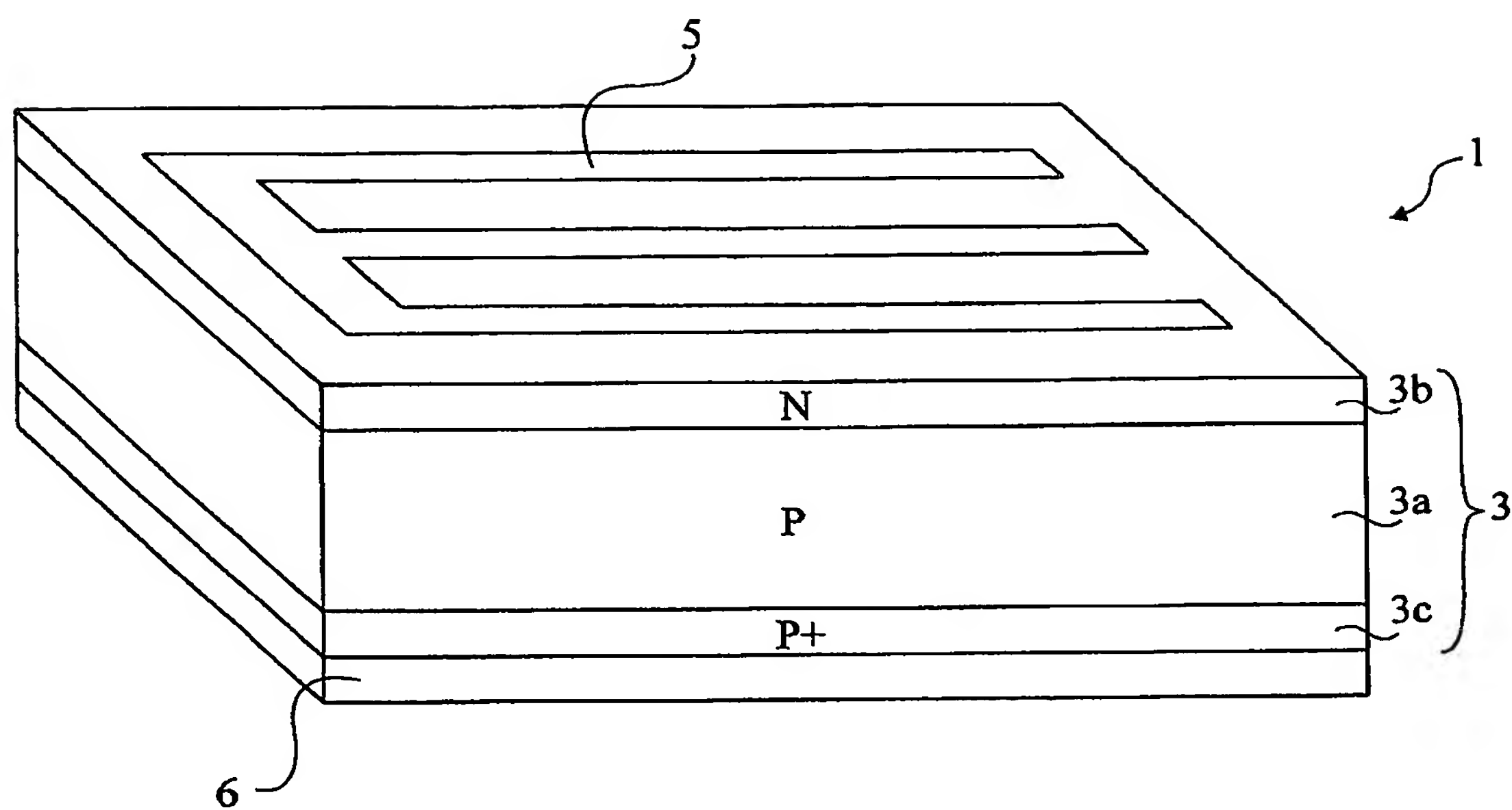


Fig 1

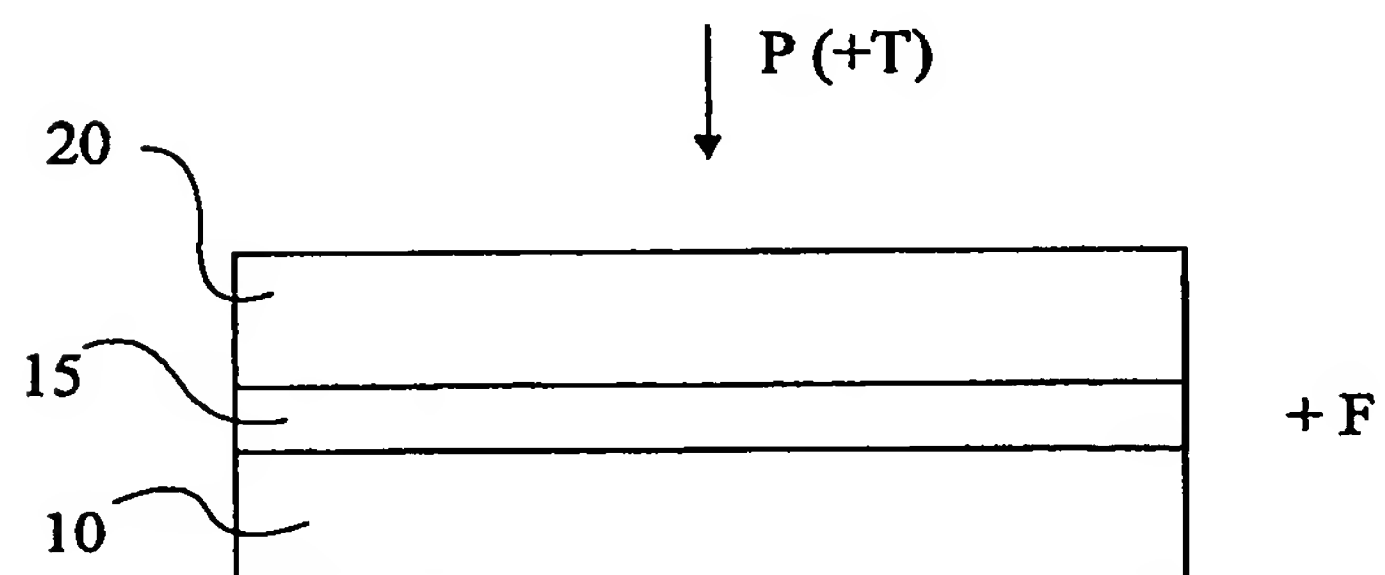


Fig 2

2/5



Fig 3

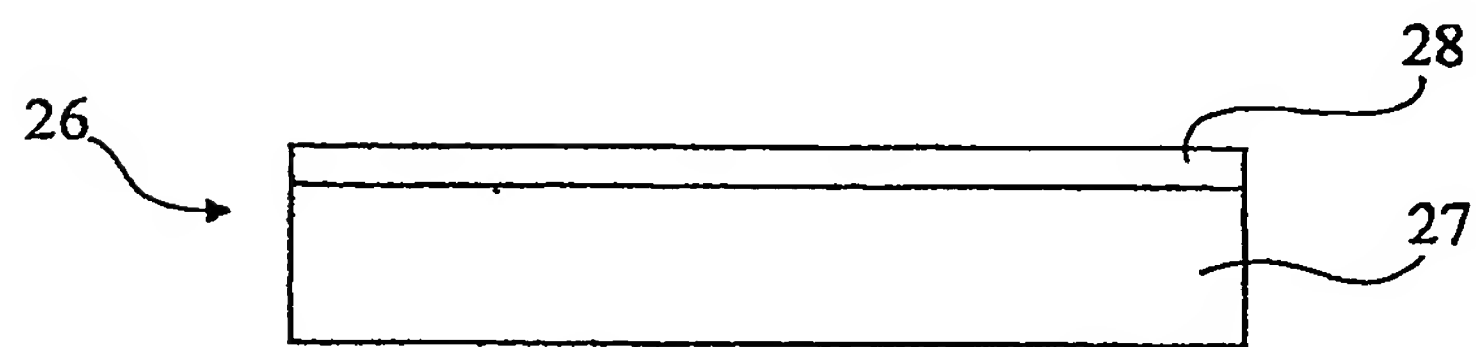


Fig 4

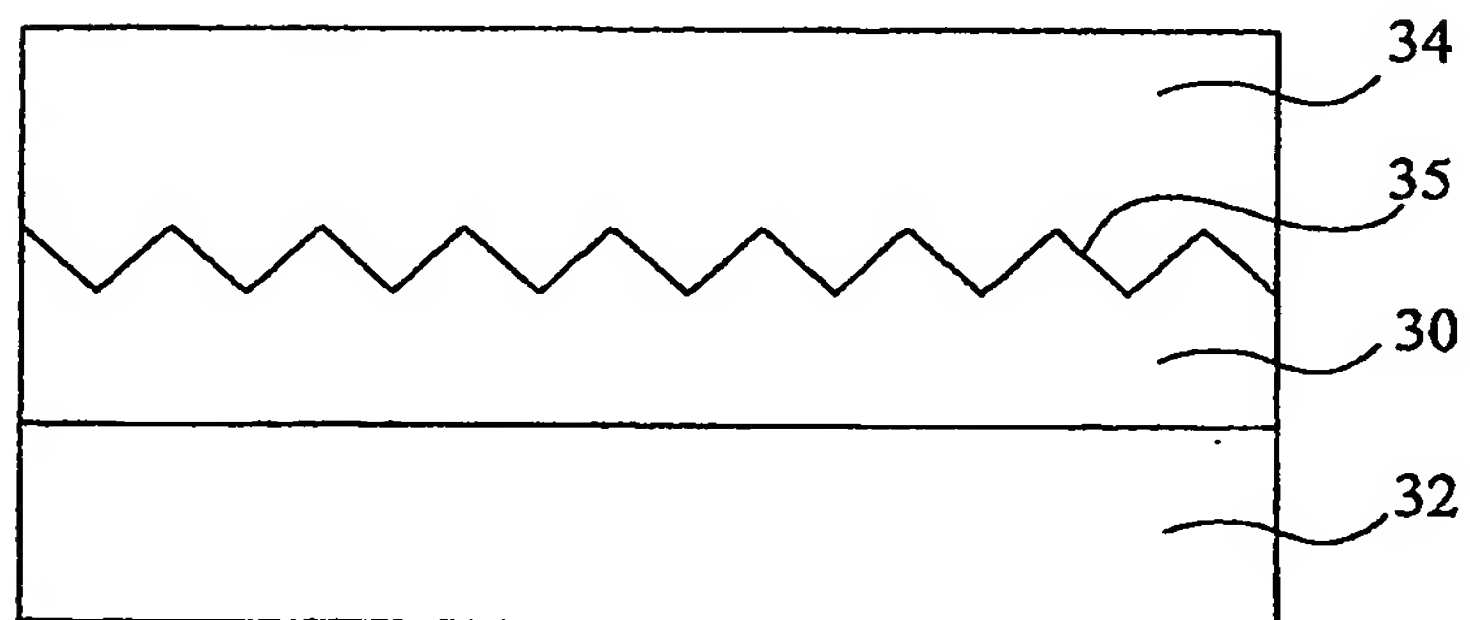


Fig 5a

3/5

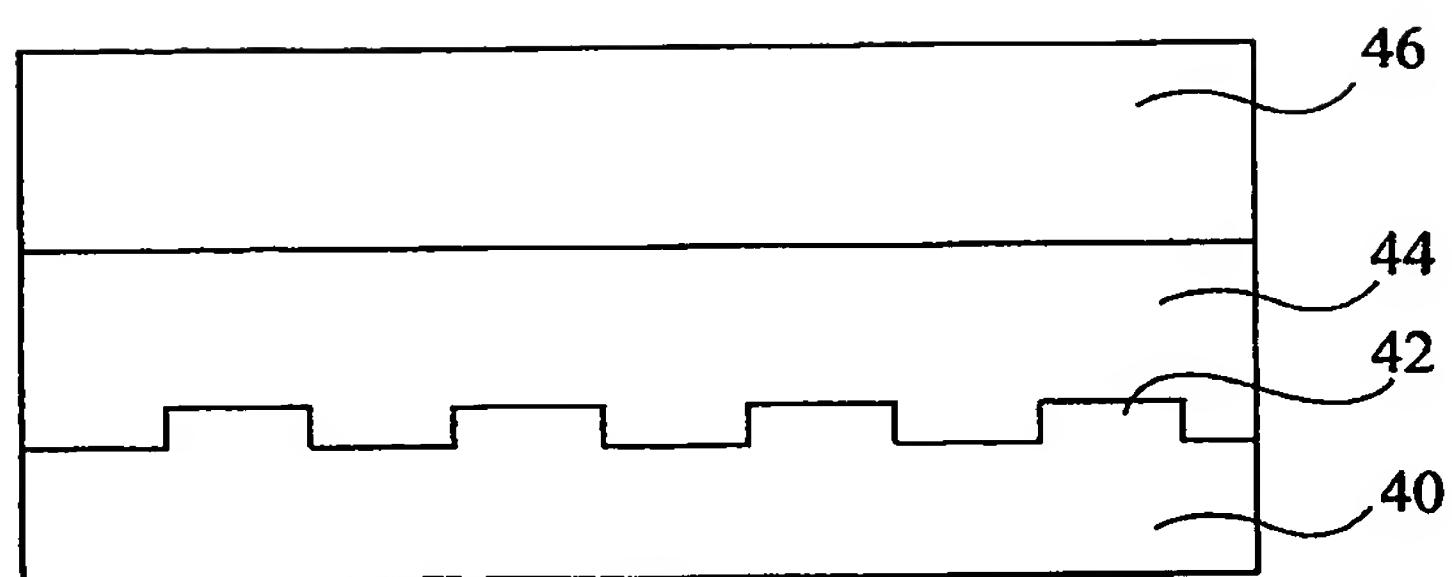


Fig 5b

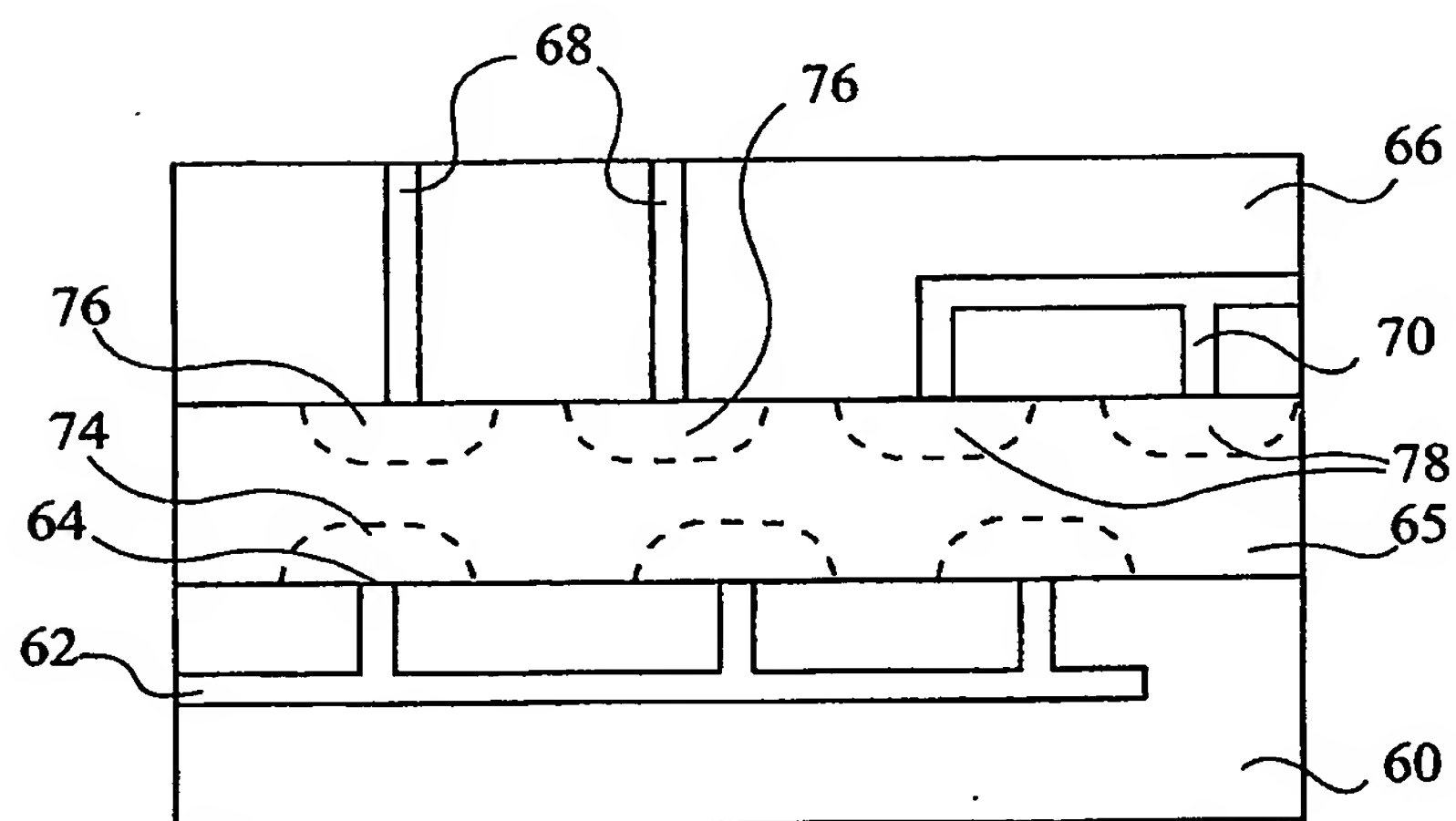


Fig 6

4/5

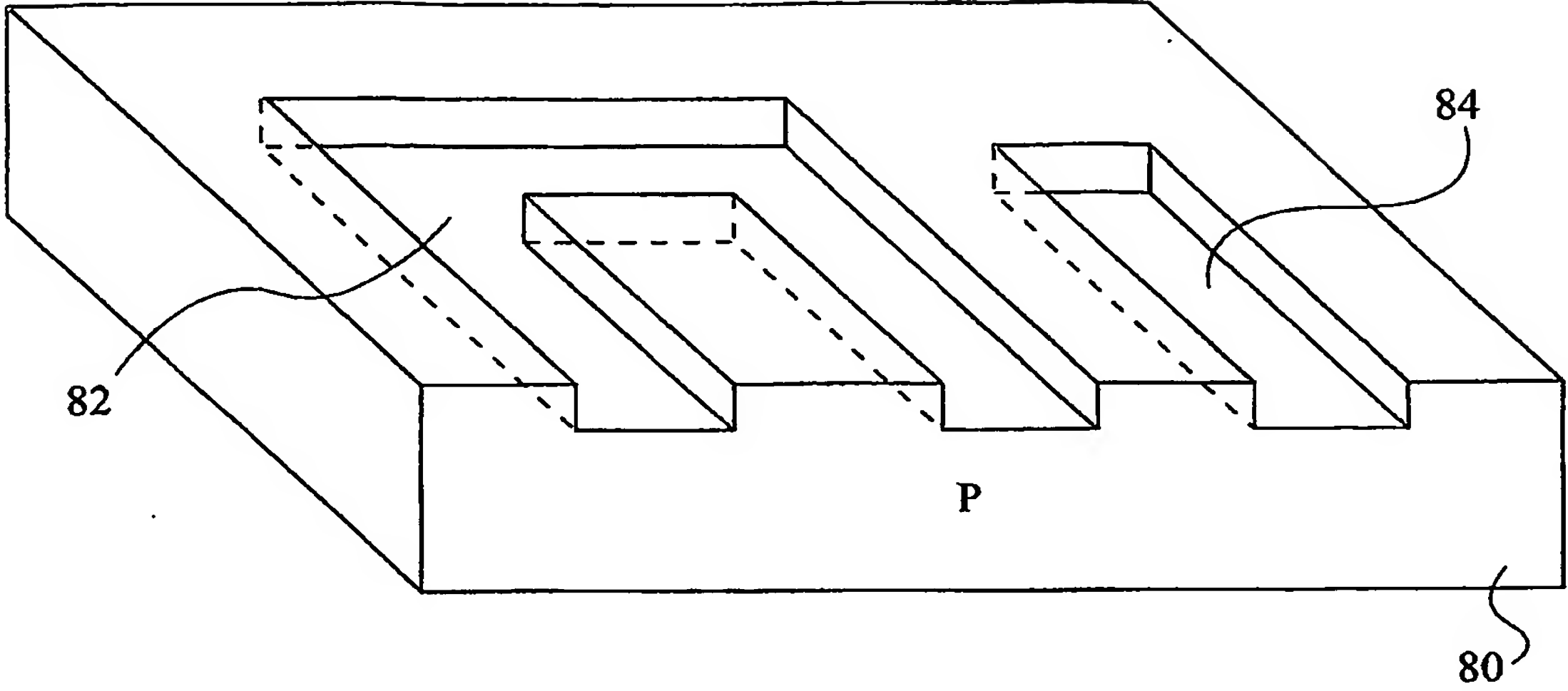


Fig 7A

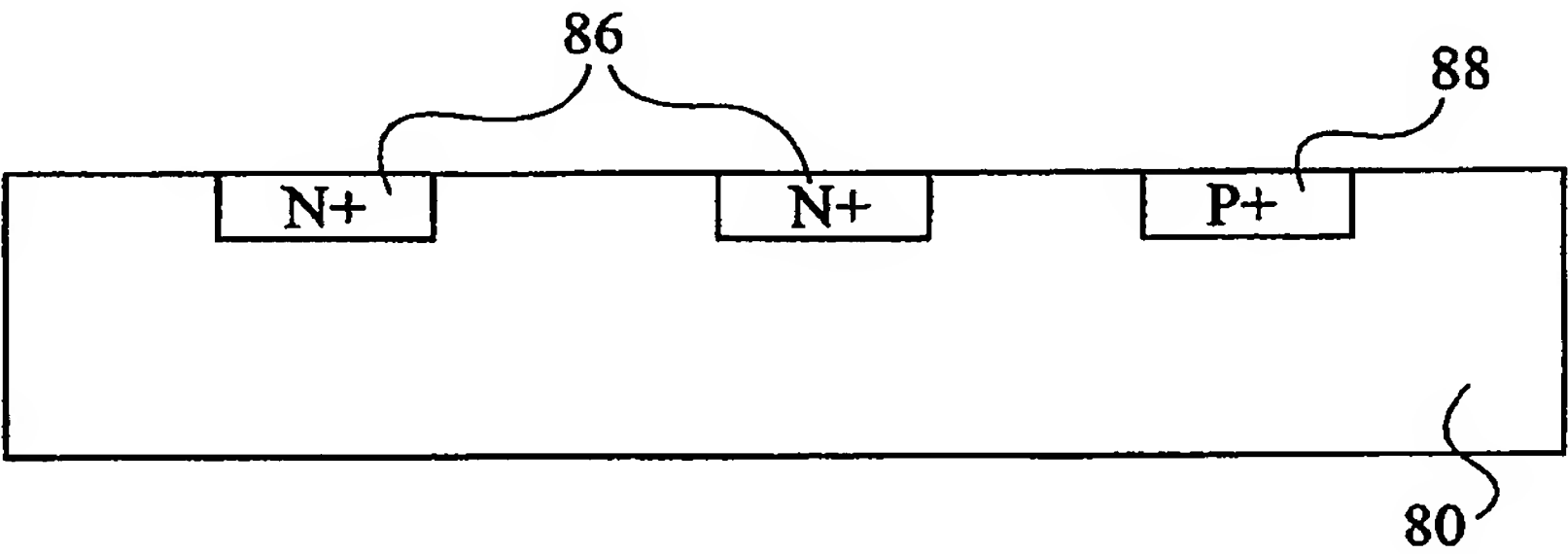


Fig 7B

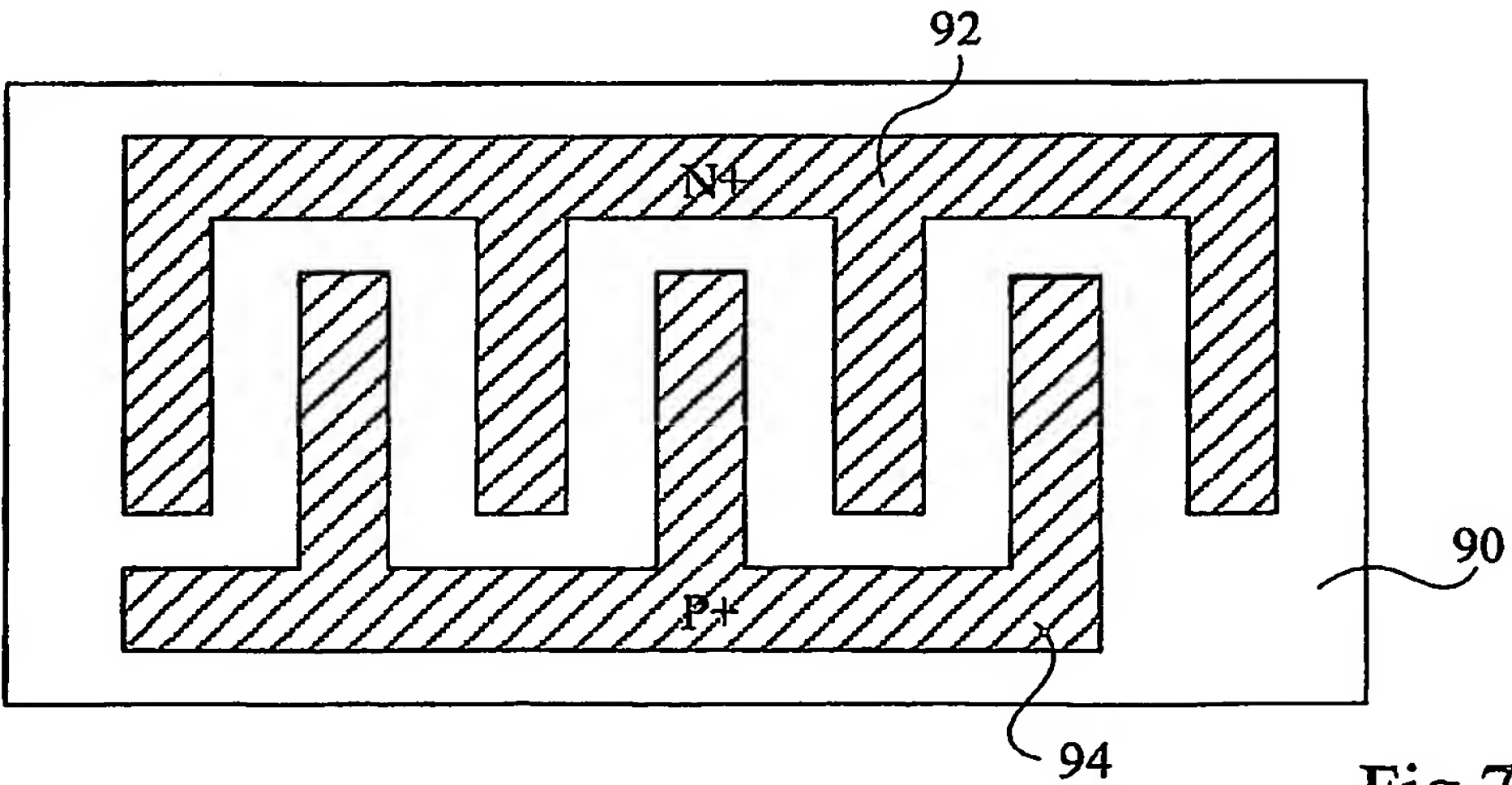


Fig 7C



5/5

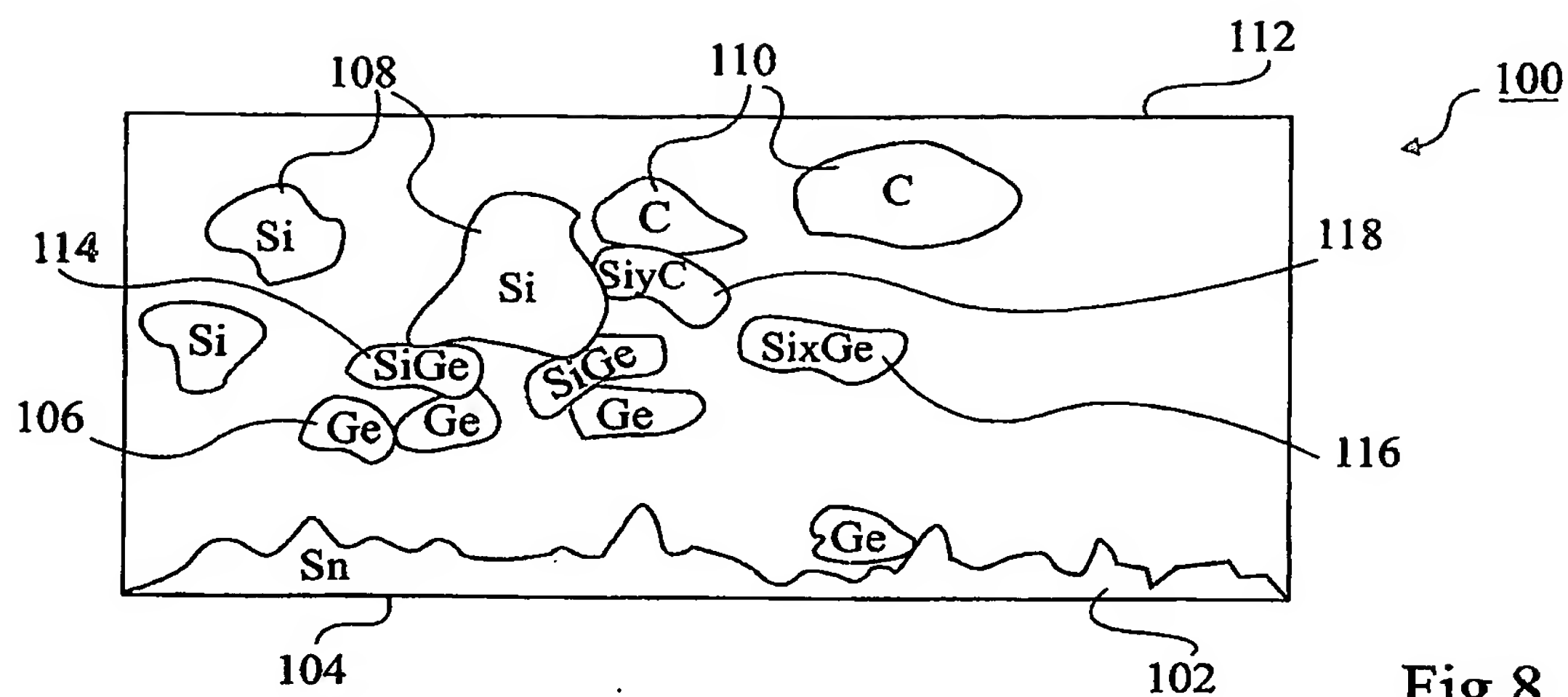


Fig 8

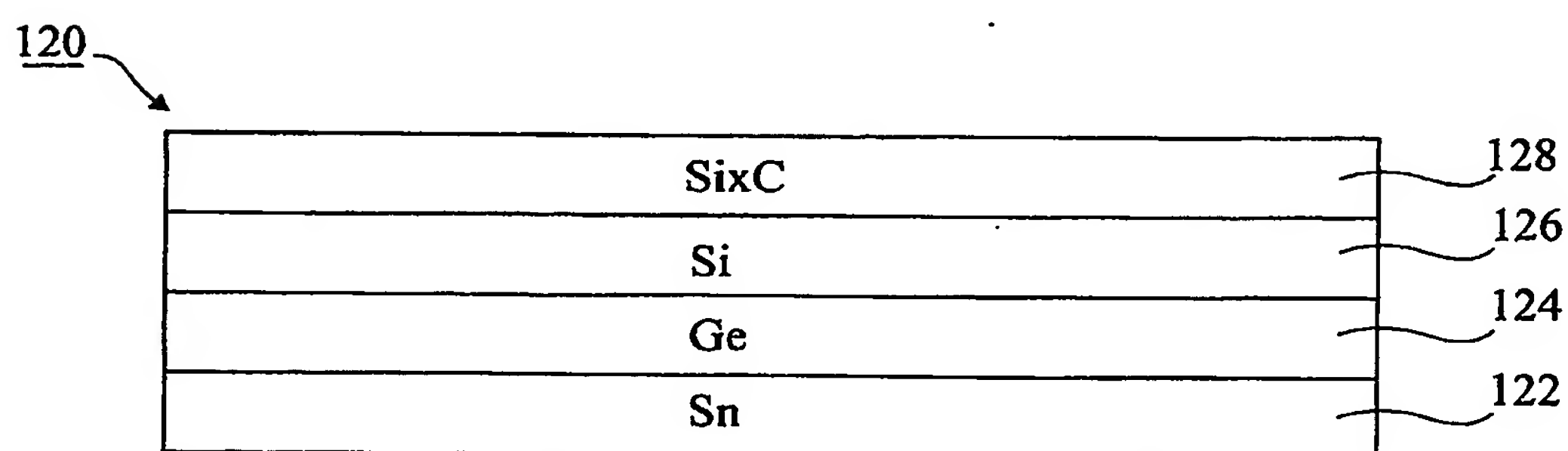


Fig 9

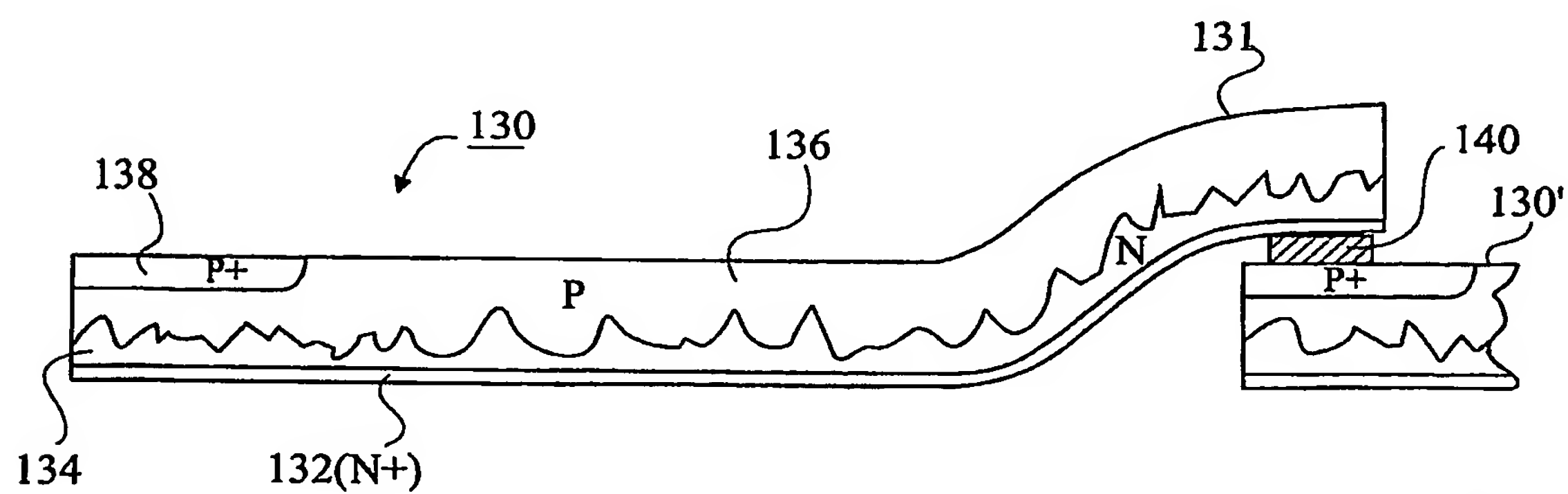


Fig 10

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR2004/050151

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 7 H01L31/18 H01L31/0236

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 H01L C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, INSPEC, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	SANTANA C J ET AL: "THE EFFECTS OF PROCESSING CONDITIONS ON THE DENSITY AND MICROSTRUCTURE OF HOT-PRESSED SILICON POWDER" JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, vol. 31, 1996, pages 4985-4990, XP000892023 CHAPMAN AND HALL LTD. , LONDON, GB ISSN: 0144-8617 the whole document	1, 2
Y		7
A		6, 8
X	DE 198 59 288 A (BAYER AG) 29 June 2000 (2000-06-29) the whole document	1
A		5, 6
	----- -/-	



Further documents are listed in the continuation of box C.



Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 September 2004

Date of mailing of the international search report

27/09/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Visentin, A

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	BERE E ET AL: "A NEW TECHNOLOGY FOR THE PRODUCTION OF SILICON SHEETS BY SINTERING OF SILICON POWDER BEDS" 17TH. E.C. PHOTOVOLTAIC SOLAR ENERGY CONFERENCE. MUNICH, GERMANY, OCT. 22 - 26, 2001, PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL PHOTOVOLTAIC SOLAR ENERGY CONFERENCE, MUNICH: WIP-RENEWABLE ENERGIES, DE, vol. 2 OF 3. CONF. 17, 22 October 2001 (2001-10-22), pages 1799-1801, XP001139810 ISBN: 3-936338-08-6 cited in the application the whole document	1,7
A	-----	5,6
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 02, 29 February 2000 (2000-02-29) & JP 11 323538 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP), 26 November 1999 (1999-11-26) abstract	1,2,4
A	-----	5,6,8
A	DE 22 58 305 A (KERNFORSCHUNG GMBH GES FUER) 30 May 1974 (1974-05-30) the whole document	1,8
A	-----	1,8
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2002, no. 09, 4 September 2002 (2002-09-04) & JP 2002 151713 A (KYOCERA CORP), 24 May 2002 (2002-05-24) abstract	1,8
Y	-----	7
A	US 5 378 289 A (NOGUCHI SHIGERU ET AL) 3 January 1995 (1995-01-03) the whole document	1,8
A	-----	8-10
A	EP 0 977 274 A (BP SOLAREX) 2 February 2000 (2000-02-02) paragraphs '0061!, '0062!; figures 21-23	
X	-----	10
	BELOGOROKHOV A I ET AL: "Optical characterization of porous silicon embedded with CdSe nanoparticles" APPLIED PHYSICS LETTERS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. NEW YORK, US, vol. 73, no. 19, 9 November 1998 (1998-11-09), pages 2766-2768, XP012021332 ISSN: 0003-6951 the whole document	
	----- -/--	

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

T/FR2004/050151

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 1 065 773 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 19 April 1967 (1967-04-19) the whole document -----	10

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

/FR2004/050151

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19859288	A	29-06-2000	DE 19859288 A1	29-06-2000
			AU 2095800 A	12-07-2000
			BR 9916497 A	09-10-2001
			CA 2355862 A1	29-06-2000
			WO 0037719 A1	29-06-2000
			EP 1144736 A1	17-10-2001
			JP 2002533289 T	08-10-2002
			NO 20013091 A	21-06-2001
			ZA 200104768 A	14-05-2002
JP 11323538	A	26-11-1999	NONE	
DE 2258305	A	30-05-1974	DE 2258305 A1	30-05-1974
JP 2002151713	A	24-05-2002	NONE	
US 5378289	A	03-01-1995	JP 6163954 A	10-06-1994
EP 0977274	A	02-02-2000	US 6111189 A	29-08-2000
			EP 0977274 A2	02-02-2000
			JP 3238681 B2	17-12-2001
			JP 2000058899 A	25-02-2000
			US 6465724 B1	15-10-2002
GB 1065773	A	19-04-1967	DE 1489106 A1	04-06-1969
			NL 6402581 A	17-09-1964
			DE 1448892 A1	28-08-1969
			DE 1489105 A1	01-07-1971
			DE 1489107 A1	08-05-1969
			DE 1789114 A1	18-05-1972
			FR 1391259 A	05-03-1965
			FR 1389820 A	19-02-1965
			GB 1065771 A	19-04-1967
			GB 1065953 A	19-04-1967
			GB 1065772 A	19-04-1967
			NL 6402579 A	17-09-1964
			NL 6402580 A	17-09-1964
			NL 6402582 A ,B	17-09-1964
			NL 7203985 A ,B	26-06-1972
			US 3307089 A	28-02-1967
			US 3350610 A	31-10-1967

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE  
CIB 7 H01L31/18 H01L31/0236

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 H01L C01B

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, INSPEC, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	SANTANA C J ET AL: "THE EFFECTS OF PROCESSING CONDITIONS ON THE DENSITY AND MICROSTRUCTURE OF HOT-PRESSED SILICON POWDER" JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE, vol. 31, 1996, pages 4985-4990, XP000892023 CHAPMAN AND HALL LTD. , LONDON, GB ISSN: 0144-8617 le document en entier	1,2
Y		7
A		6,8
X	DE 198 59 288 A (BAYER AG) 29 juin 2000 (2000-06-29) le document en entier	1
A		5,6
	----- -/-	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

\*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

\*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

\*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

\*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

\*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

\*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

\*X\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

\*Y\* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

\*&\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

15 septembre 2004

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

27/09/2004

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Visentin, A



C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	BERE E ET AL: "A NEW TECHNOLOGY FOR THE PRODUCTION OF SILICON SHEETS BY SINTERING OF SILICON POWDER BEDS" 17TH. E.C. PHOTOVOLTAIC SOLAR ENERGY CONFERENCE. MUNICH, GERMANY, OCT. 22 - 26, 2001, PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL PHOTOVOLTAIC SOLAR ENERGY CONFERENCE, MUNICH: WIP-RENEWABLE ENERGIES, DE, vol. 2 OF 3. CONF. 17, 22 octobre 2001 (2001-10-22), pages 1799-1801, XP001139810 ISBN: 3-936338-08-6 cité dans la demande le document en entier	1,7
A	-----	5,6
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2000, no. 02, 29 février 2000 (2000-02-29) & JP 11 323538 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP), 26 novembre 1999 (1999-11-26) abrégé	1,2,4
A	-----	5,6,8
A	DE 22 58 305 A (KERNFORSCHUNG GMBH GES FUER) 30 mai 1974 (1974-05-30) le document en entier	1,8
A	-----	1,8
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 2002, no. 09, 4 septembre 2002 (2002-09-04) & JP 2002 151713 A (KYOCERA CORP), 24 mai 2002 (2002-05-24) abrégé	1,8
Y	-----	7
A	US 5 378 289 A (NOGUCHI SHIGERU ET AL) 3 janvier 1995 (1995-01-03) le document en entier	1,8
A	-----	8-10
A	EP 0 977 274 A (BP SOLAREX) 2 février 2000 (2000-02-02) alinéas '0061!, '0062!; figures 21-23	
X	-----	10
	BELOGOROKHOV A I ET AL: "Optical characterization of porous silicon embedded with CdSe nanoparticles" APPLIED PHYSICS LETTERS, AMERICAN INSTITUTE OF PHYSICS. NEW YORK, US, vol. 73, no. 19, 9 novembre 1998 (1998-11-09), pages 2766-2768, XP012021332 ISSN: 0003-6951 le document en entier	
	-----	

-/--

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>GB 1 065 773 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 19 avril 1967 (1967-04-19)</p> <p>le document en entier</p> <p>-----</p>	10

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 19859288	A	29-06-2000	DE 19859288 A1	29-06-2000
			AU 2095800 A	12-07-2000
			BR 9916497 A	09-10-2001
			CA 2355862 A1	29-06-2000
			WO 0037719 A1	29-06-2000
			EP 1144736 A1	17-10-2001
			JP 2002533289 T	08-10-2002
			NO 20013091 A	21-06-2001
			ZA 200104768 A	14-05-2002
JP 11323538	A	26-11-1999	AUCUN	
DE 2258305	A	30-05-1974	DE 2258305 A1	30-05-1974
JP 2002151713	A	24-05-2002	AUCUN	
US 5378289	A	03-01-1995	JP 6163954 A	10-06-1994
EP 0977274	A	02-02-2000	US 6111189 A	29-08-2000
			EP 0977274 A2	02-02-2000
			JP 3238681 B2	17-12-2001
			JP 2000058899 A	25-02-2000
			US 6465724 B1	15-10-2002
GB 1065773	A	19-04-1967	DE 1489106 A1	04-06-1969
			NL 6402581 A	17-09-1964
			DE 1448892 A1	28-08-1969
			DE 1489105 A1	01-07-1971
			DE 1489107 A1	08-05-1969
			DE 1789114 A1	18-05-1972
			FR 1391259 A	05-03-1965
			FR 1389820 A	19-02-1965
			GB 1065771 A	19-04-1967
			GB 1065953 A	19-04-1967
			GB 1065772 A	19-04-1967
			NL 6402579 A	17-09-1964
			NL 6402580 A	17-09-1964
			NL 6402582 A , B	17-09-1964
			NL 7203985 A , B	26-06-1972
			US 3307089 A	28-02-1967
			US 3350610 A	31-10-1967